

TD n°2 : Milieux diélectriques

Exo supp : Polarisation d'orientation dans le modèle de Langevin

(hors programme, faisant appel à la physique statistique)

Un diélectrique homogène de volume V contient N molécules polaires identiques ($n = N/V$) de moment électrique \vec{p} . En l'absence de champ électrique, les orientations sont quelconques à cause de l'agitation thermique et la polarisation résultante est nulle. La présence d'un champ électrique local \vec{E}_l conduit à un état d'équilibre statistique, où l'intensité du vecteur polarisation est fonction de l'intensité E_l du champ et de la température T .

Dans le cadre du modèle de Langevin, on fait les hypothèses suivantes : on néglige les interactions entre dipôles et on ne considère que l'interaction entre le champ local \vec{E}_l et les moments \vec{p} ; on adopte la loi de répartition de Boltzmann (la probabilité d'être à l'énergie W est proportionnelle à $\exp(-W/kT)$, où k est la constante de Boltzmann).

Le champ local \vec{E}_l est pris uniforme et dirigé suivant l'axe Oz .

1. Quelle est l'énergie $W(\theta)$ d'un dipôle dont le moment fait un angle θ avec le champ \vec{E}_l ?
2. Quel est le nombre dN de dipôles dont l'énergie est comprise entre $W(\theta)$ et $W(\theta + d\theta)$? On notera $a = pE_l/kT$.
3. Calculer la polarisation \vec{P} du milieu et exprimer son module sous la forme : $P = np\mathcal{L}(a)$. Donner l'expression de la fonction de Langevin $\mathcal{L}(a)$.
4. Dans le cas $a \ll 1$, montrer que la polarisation est proportionnelle au champ local et donner l'expression de la polarisabilité d'orientation α définie par $\vec{P} = n\epsilon_0\alpha\vec{E}_l$.
Quelle est l'influence de la température sur la polarisabilité ?
5. Le moment dipolaire d'une molécule d'eau vaut $p = 0.6 \times 10^{-29}$ C.m. Calculer a et α à température ambiante pour $E_l = 10^4$ V/m. Commenter.

Polarisation d'orientation dans le modèle de Langevin

jusque là : milieux diélectriques constitués de molécules non polaires

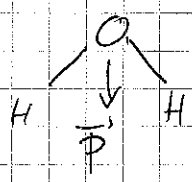
⇒ dipôles induits du fait de la déformation du nuage électronique

⇒ polarisation électronique

ici : milieux diélectr. constitués de molécules polaires

⇒ dipôles permanents

ex. eau



O + électronégatif que H
⇒ molé. polaire

⇒ polarisation d'orientation

les dipôles s'orientent // le champ local \vec{E}_e

sous l'effet du couple $\vec{T} = \vec{p} \wedge \vec{E}$

or cette polarisation est très importante que la pol. électronique
on verra qu'elle est forte car compétition avec l'agitation thermique qui tend à désordonner les moments.

1°)
$$W(\theta) = -\vec{p} \cdot \vec{E}_e = -pE_e \cos\theta$$

E_e = champ appliqué + champ créé par dipôles voisins

θ en radians

on néglige les int. entre dipôles ⇒ peu l'int. avec \vec{E}_e

2°) D'après la loi de répartition de Boltzmann (ens. canonique)

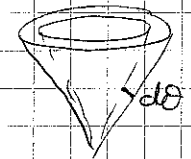
Proba qu'un dipôle soit à (θ, φ) = $d\theta, d\varphi$ près

$$= C e^{-\frac{W(\theta)}{kT}} d\Omega \quad \text{avec } d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$$

comme W ne dépend que de θ

$$dP = \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} C e^{-\frac{W(\theta)}{kT}} d\Omega = 2\pi C e^{-\frac{W(\theta)}{kT}} \sin\theta d\theta$$

= proba que le dipôle soit à θ à $d\theta$ près



coïncide avec 2 cônes

$\Rightarrow dP = \frac{dN}{N}$ si syst. macros

où dN = nbr de dipôles à θ à $d\theta$ près
 d'énergie égale à $W(\theta)$ à dW près

$$\Rightarrow dN = 2\pi N C e^{-\frac{W(\theta)}{kT}} \sin\theta d\theta$$

C def. par cond. de normalisation.

$\int_{\theta=0}^{\theta=\pi} dP = 1$ qui veut dire que proba de trouver le dipôle dans l'espace = 1

$$\Leftrightarrow 2\pi C \int_0^{\pi} e^{-a \cos\theta} \sin\theta d\theta = 1 \text{ avec } a = \frac{pEl}{kT}$$

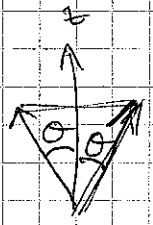
$$= -\frac{1}{a} \left[e^{-a \cos\theta} \right]_0^{\pi} = -\frac{e^{-a} - e^a}{a} = \frac{2 \operatorname{sh} a}{a}$$

$\Leftrightarrow 4\pi C \frac{\operatorname{sh} a}{a} = 1 \Leftrightarrow C = \frac{a}{4\pi \operatorname{sh} a}$

3°) $\vec{P} = \text{vect. polarisation} = \frac{d\vec{p}}{d\Omega} = \text{mom. dipolaire / ud de vol.}$

$\Rightarrow \vec{P} = \frac{[dN(\theta) \vec{p}(\theta)]}{V} = \frac{N}{V} \int dP \vec{p}(\theta)$

d'après le sym, $\int dP \vec{p}(\theta)$ sera sur Oz



$\Rightarrow \vec{P} = P \vec{u}_z$ avec $P = n \int dP \vec{p}(\theta) \cdot \vec{u}_z = P \cos\theta$

comme on a un très grand nbr de moments $\int d\theta$

$$\Rightarrow P = 2\pi n C_p \int_0^\pi e^{a \cos \theta} \sin \theta \omega \theta d\theta$$

nr. p.p. $u = \cos \theta \quad du = -\sin \theta d\theta$

$$dv = e^{a \cos \theta} \sin \theta d\theta \quad v = -\frac{1}{a} e^{a \cos \theta}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \int &= \left[-\frac{1}{a} e^{a \cos \theta} \right]_0^\pi - \frac{1}{a} \int_0^\pi \frac{e^{a \cos \theta} \sin \theta d\theta}{-\frac{1}{a} \left[e^{a \cos \theta} \right]_0^\pi} \\ &= -\frac{1}{a} [e^{-a} - e^a] + \frac{1}{a^2} (e^{-a} - e^a) \\ &= \frac{e \operatorname{cha}}{a} - \frac{2 \operatorname{sha}}{a^2} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{P} = \frac{2\pi n p}{4\pi \operatorname{sha}} \left[\frac{2 \operatorname{cha}}{a} - \frac{2 \operatorname{sha}}{a^2} \right]$$

$$= n p \left(\operatorname{cotha} - \frac{1}{a} \right)$$

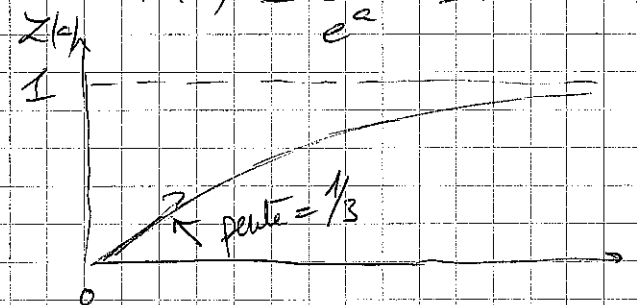
$Z(a) = \operatorname{cotha} - \frac{1}{a} =$ fonc de Langevin

• $Z(b) = \frac{\operatorname{cha}}{\operatorname{sha}} - \frac{1}{a}$

si $a \ll 1$ $\operatorname{cha} \approx 1 + \frac{a^2}{2}$
 $\operatorname{sha} = a + \frac{a^3}{6} \Rightarrow \frac{\operatorname{cha}}{\operatorname{sha}} \approx \frac{1}{a} \left(\frac{1 + \frac{a^2}{2}}{1 + \frac{a^2}{6}} \right)$
 $\approx \frac{1}{a} \left(1 + \frac{2a^2}{6} \right)$
 $\approx \frac{1}{a} \left(1 + \frac{a^2}{3} \right)$

$\Rightarrow Z(a) \approx \frac{a}{3} \xrightarrow{a \rightarrow 0} 0$

si $a \rightarrow +\infty \quad \operatorname{coth}(a) \approx \frac{e^a}{e^a} \approx 1 \Rightarrow Z(a) \xrightarrow{a \rightarrow +\infty} 1$



$a = \frac{pEL}{kT}$

• $a \rightarrow +\infty$: champ fort et BT $\vec{P} \approx n p \vec{u}_z$
 l'interaction ne porte sur l'ag. l'at. thermique
 \Rightarrow tous les dipôles st // à \vec{E}

• $a \rightarrow 0$ champ faible, HT $\vec{P} = \vec{0}$

l'agitation thermique l'emporte

\Rightarrow les dipôles sont de sordannes
orientés aléatoirement

4°) Cas $a \ll 1$:

$$\chi(a) \approx \frac{a}{3} \Rightarrow \vec{P} \approx n p \frac{a}{3} \vec{u}_z$$

$$\vec{P} \approx \frac{n p^2}{3 k T} \vec{E}_L \approx n \epsilon_0 \alpha \vec{E}_L$$

avec $\alpha = \frac{p^2}{3 \epsilon k T}$ polarisabilité d'orientation

• α dépend de T (c'est \neq pol. électronique et pol. atomique)

+ T est gde, + α est petit, + P est petit, + les dipôles sont de sordannes

ce qui est normal

5°) $p = 0,6 \times 10^{-29} \text{ m}$ ($p \approx e r \approx 1,6 \times 10^{-19} \times 0,3 \times 10^{-10} \approx 0,5 \times 10^{-29} \text{ m}$)
= dist. interatom

$$a = \frac{p E_L}{k T} \approx \frac{0,6 \times 10^{-29} \times 10^4}{1,38 \times 10^{-23} \times 300} \approx \underline{\underline{1,4 \times 10^{-5} \ll 1}}$$

\hookrightarrow bien de cas $a \ll 1$

$$\underline{\underline{\alpha}} = \frac{p^2}{3 \epsilon k T} = \frac{(0,6 \times 10^{-29})^2 \times 96 \pi \times 10^9}{3 \times 1,38 \times 10^{-23} \times 300} \approx \underline{\underline{3,3 \times 10^{-28} \text{ m}^{-3}}}$$

\hookrightarrow car $[n \alpha] = 1$

α très faible: l'agitation thermique l'emporte sur l'interaction dipôles
 $\vec{u}_i \rightarrow$ l'ambiant
 \vec{u}_i si on prend $\text{chp } E_L + \text{gd} \approx 10^6 \text{ V.m}^{-1}$

malgré tout polarisation d'orientation + importante que pol. électronique

\hookrightarrow elle masque toutes les autres causes de polarisation